

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional

**WO 2010/119163 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
21 de octubre de 2010 (21.10.2010)

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:  
*C10L 3/10* (2006.01) *C01B 39/48* (2006.01)  
*B01J 20/18* (2006.01)

VALENCIA VALENCIA, Susana [ES/ES]; Instituto De Tecnología Química ITQ, Campus Univ. Politéc., Avda. Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2010/070236

(74) Mandatario: PONS ARIÑO, Ángel; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:  
19 de abril de 2010 (19.04.2010)

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P 200901136 17 de abril de 2009 (17.04.2009) ES

(71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo US*): UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA (UPV) (50%) [ES/ES]; CTT - Edof. 11 y 12, Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50%) [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): CORMA CANÓS, Avelino [ES/ES]; Instituto De Tecnología Química (ITQ), Campus Univ. Politéc., Avda. Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES). PALOMINO ROCA, Miguel [ES/ES]; Instituto De Tecnología Química (ITQ), Campus Univ. Politéc., Avda. Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES). REY GARCÍA, Fernando [ES/ES]; Instituto De Tecnología Química (ITQ), Campus Univ. Politéc., Avda. Los Naranjos, E-46022 Valencia (ES).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: USE OF A MICROPOROUS CRYSTALLINE MATERIAL OF ZEOLITIC NATURE WITH RHO STRUCTURE IN NATURAL GAS PROCESSING

(54) Título : USO DE UN MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO DE NATURALEZA ZEOLÍTICA CON ESTRUCTURA RHO EN TRATAMIENTO DE GAS NATURAL

(57) Abstract: The present invention describes the use of isostructural zeolites with rho zeolitic structure in processes of adsorption and separation of the various components of natural gas.

(57) Resumen: En la presente invención se describe el empleo de zeolitas isoestructurales con la estructura zeolítica RHO en procesos de adsorción y separación de los diferentes componentes del gas natural.



WO 2010/119163 A1

**USO DE UN MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO DE NATURALEZA ZEOLÍTICA CON ESTRUCTURA RHO EN TRATAMIENTO DE GAS NATURAL.**

5

**CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales cristalinos microporosos de naturaleza zeolítica, útiles en el tratamiento de gas natural.

10

**ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION**

La separación y purificación de gas natural involucra fundamentalmente una etapa en las que el metano debe ser separado del nitrógeno y de gases con propiedades ácidas, tales como el CO<sub>2</sub> y SH<sub>2</sub> que le acompañan, [J. Phys. Chem. C 2008, 112, 5048-5056]. Los gases ácidos provocan problemas de corrosión en tanques de almacenamiento de gas natural, así como problemas de obturación de los gaseoductos empleados para su transporte. La presencia de Nitrógeno disminuye la cantidad de calor transportado por unidad de volumen, así como un aumento significativo de la presión de condensación. Por ello, estos gases deben ser eliminados de la corriente de gas natural antes de su transporte. Actualmente, la separación del nitrógeno se realiza mediante destilación criogénica del metano y N<sub>2</sub>, por lo que otros gases que condensan a baja temperatura deben ser previamente eliminados. Así, el CO<sub>2</sub> se elimina de la corriente del gas natural mediante reacción química con aminas en presencia de disolventes adecuados. Esta tecnología es la más ampliamente utilizada hoy en día en la purificación y separación de metano a partir de gas natural. Sin embargo, esta tecnología adolece de numerosos inconvenientes. Por un lado, la destilación criogénica para la eliminación de nitrógeno es extremadamente demandante desde un punto

15

20

25

30

de vista energético. Y por otro lado, la eliminación del CO<sub>2</sub> mediante captura con aminas implica que el gas natural debe ser descomprimido, para volver a ser presurizado y poder ser de esta forma transportado a través de gaseoductos. Todo este proceso implica un elevado consumo energético que ha movido a numerosas empresas a desarrollar nuevas tecnologías basadas en membranas o en procesos de adsorción.

Se ha descrito el empleo de membranas orgánicas densas para la separación del metano de la corriente de gas natural, ya que el CO<sub>2</sub> puede difundir a su través mientras que el metano no lo hace. Igualmente se han descrito polímeros orgánicos de alta densidad capaces de separar con elevada selectividad mezclas de N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, pero con muy baja permeabilidad al metano.

Asimismo se ha descrito el empleo de materiales microporosos, y particularmente zeolitas, en la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> en mezclas de metano/CO<sub>2</sub>. Así, titanosilicatos microporosos han sido descritos como puertas moleculares capaces de separar metano de CO<sub>2</sub> o Nitrógeno de CO<sub>2</sub> [NATURE, 2001, 412, 720-723; US Pat. 6068682 (2000)] dependiendo de las condiciones de tratamiento térmico al cual es sometido el adsorbente. Más recientemente, se ha descrito la zeolita ERS-7 como un material eficaz en la separación de metano de mezclas gaseosas que contengan nitrógeno y CO<sub>2</sub> [WO2008/000380]. Esta zeolita presenta una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> aproximadamente tres veces más grande que de metano en un rango de presiones comprendido entre 2 y 25 bares, con una capacidad de adsorción máxima de aproximadamente 175 mg de CO<sub>2</sub> por gramo de zeolita a 0°C. Sería deseable disponer de materiales microporosos con capacidades de adsorción más elevadas y que fuesen aún más selectivas hacia la adsorción de CO<sub>2</sub> en mezclas de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Por otro lado, la selectividad de esta zeolita ERS-7 en separación de mezclas de N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> es muy baja, habiéndose descrito que las relaciones molares de las máximas capacidades de adsorciones de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 1 bar y 273 K son siempre inferiores a 1.5.

En esta patente de invención se describe el uso de un material zeolítico isoestructural a la zeolita RHO para procesos de purificación y separación de metano de corrientes de gas natural o de corrientes que contengan CO<sub>2</sub> y metano, siendo adsorbido de manera preferente y selectivamente el CO<sub>2</sub> y quedando el metano libre en la corriente. Estas zeolitas pueden ser convenientemente empleadas en procesos de separación de gases con tecnología descritas en el estado del arte como las denominadas 'Pressure Swing Adsorption (PSA)', Thermal Swing Adsorption (TSA)' o 'Pressure Vacuum Swing Adsorption (PVSA)' en las que se alternan ciclos de adsorción con ciclos de desorción del gas adsorbido (CO<sub>2</sub> en este caso) mediante lavado con una corriente de un gas que no es adsorbido en el proceso PSA (preferentemente N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> en el proceso que se describe en esta invención), mediante tratamiento térmico en el tratamiento TSA, y mediante evacuación del gas adsorbido mediante vacío (PVSA). En todos los casos, es deseable que la zeolita recupere su capacidad de adsorción en tiempos cortos y temperaturas o presiones lo más cercanas posible a las empleadas en los ciclos de adsorción.

La zeolita RHO, que presenta ventanas con aperturas cristalográficas de 0.36 x 0.36 nm que dan acceso a grandes cavidades 'cuasi-esféricas' de 1.15 nm de diámetro cumple con todos estos requisitos, permitiendo el acceso a moléculas de CO<sub>2</sub>, pero impidiéndoselo al metano, y por lo tanto pueden ser empleadas en procesos de separación o purificación de metano en corrientes de gas natural.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

Las zeolitas se pueden clasificar como zeolitas de poro extragrande, grande, medio o pequeño según la apertura de sus canales. De esta forma, las zeolitas de poro pequeño tendrán canales con aperturas formadas por 8 tetraedros, mientras que las de poro medio serán de 10

tetraedros, las grandes de 12 y finalmente, las extragrandes poseerán canales con aperturas mayores de 12 tetraedros,

La zeolita RHO es una zeolita de poro pequeño que posee un sistema tridireccional de canales con aperturas de 0.36 x 0.36 nm que se cruzan formando una supercavidad casi esférica de 1.15 nm de diámetro y con una densidad de red de 14.7 tetraedros/nm<sup>3</sup>. Este sistema poroso le confiere a esta zeolita una elevada capacidad de adsorción, pero sólo pueden acceder a su interior moléculas de pequeño diámetro cinético tales como agua, nitrógeno, oxígeno e hidrocarburos lineales entre otras.

La presente invención se refiere a un procedimiento de separación o purificación de hidrocarburos presentes en una corriente de gas natural y su recuperación, utilizando un material zeolítico isoestructural a la zeolita RHO que comprende al menos los siguientes pasos:

(a) poner en contacto la corriente de gas natural con el material zeolítico,

(b) recuperación de los componentes no adsorbidos.

La zeolita RHO se caracteriza por presentar capacidades de adsorción en el equilibrio termodinámico muy diferentes para CO<sub>2</sub> y Metano entre otros, lo que posibilita su aplicación en procesos de separación y purificación de metano y de otros hidrocarburos presentes en corrientes de gas natural. La condición de equilibrio se alcanza cuando la cantidad de adsorbato no aumenta con el tiempo a unas condiciones fijas de presión de adsorbato y temperatura. La eficiencia termodinámica de un adsorbente en procesos de separación se determina a partir del valor del cociente de sus capacidades de adsorción en condiciones de equilibrio de los productos que se pretenden separar,  $R_A$ .

En principio, cuanto mayor sea la capacidad de adsorción de una zeolita, menor cantidad se requerirá para separar una cantidad dada de mezcla de metano-CO<sub>2</sub>. Así, para que un determinado proceso de separación sea viable a nivel práctico se requiere que las zeolitas

presenten altos valores de  $R_A$  y capacidades de adsorción altos o moderados.

El procedimiento descrito en la presente invención se puede llevar a cabo a una temperatura entre -100 y 200 °C, preferentemente entre -25 y 150 °C, más preferentemente entre 0 y 100°C y a una presión entre 0,1 y 30 bar, preferentemente entre 0,5 y 25 bar, más preferentemente entre 1 y 10 bar.

Según una realización particular el  $\text{CO}_2$  se adsorbe preferentemente y el metano no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular el  $\text{CO}_2$  se adsorbe preferentemente y el metano y el nitrógeno no se adsorben preferentemente. Además, se puede poner en contacto la mezcla de gases que no han sido adsorbidos, metano y nitrógeno, de nuevo en contacto con el material zeolítico siendo el nitrógeno el que se adsorbe preferentemente frente al metano.

Según otra realización particular el  $\text{CO}_2$  se adsorbe preferentemente y una mezcla de hidrocarburos ligeros de cuatro o menos carbonos como componente no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular el  $\text{CO}_2$  se adsorbe preferentemente y una mezcla de nitrógeno e hidrocarburos ligeros de cuatro o menos carbonos no se adsorbe preferentemente. Además, se puede poner en contacto la mezcla de gases que no han sido adsorbidos, nitrógeno e hidrocarburos ligeros, de nuevo en contacto con el material zeolítico siendo el nitrógeno el que se adsorbe preferentemente frente a los hidrocarburos ligeros.

Como ya se ha mencionado anteriormente, es conocida la denominación de gases ácidos para hacer referencia al conjunto de los siguientes componentes del gas natural,  $\text{CO}_2$  y  $\text{SH}_2$ .

Según otra realización particular la mezcla contiene gases ácidos como componentes que se adsorben preferentemente y metano que no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular la mezcla contiene gases ácidos como componentes que se adsorben preferentemente y metano y nitrógeno como componentes que no se adsorben preferentemente. Además, se puede poner en contacto la mezcla de gases que no han sido adsorbidos, nitrógeno y metano, de nuevo en contacto con el material zeolítico siendo el nitrógeno el que se adsorbe preferentemente frente al metano.

Según otra realización particular la mezcla contiene gases ácidos como componentes que se adsorben preferentemente y una mezcla de hidrocarburos ligeros de cuatro o menos carbonos como componente que no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular la mezcla contiene gases ácidos como componentes que se adsorben preferentemente y una mezcla de nitrógeno e hidrocarburos ligeros de cuatro o menos carbonos como componente que no se adsorbe preferentemente. Además, se puede poner en contacto la mezcla de gases que no han sido adsorbidos, nitrógeno e hidrocarburos ligeros, de nuevo en contacto con el material zeolítico siendo el nitrógeno el que se adsorbe preferentemente frente a los hidrocarburos ligeros.

En la presente invención, se muestra que la zeolita RHO presenta capacidades de adsorción muy diferentes para CO<sub>2</sub> y metano, con capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> elevadas. Según una realización particular de la presente invención, la zeolita RHO tiene una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> superior a 100 mg/g a 1000 mbar y en el rango de temperaturas comprendido entre 10 y 60°C y una capacidad de adsorción menor de 10 mg/g para metano en estas mismas condiciones. Por lo tanto, la zeolita RHO es un adsorbente muy adecuado para llevar a cabo procesos de separación o purificación de metano en corrientes de gas natural.

El proceso de separación de esta invención implica que una determinada cantidad de zeolita RHO se pone en contacto con una mezcla

de gases (gas natural) que contiene, entre otros, CO<sub>2</sub> y metano y en el que preferiblemente el CO<sub>2</sub> se adsorbe en el interior de la zeolita RHO. Se mantiene en contacto la mezcla de CO<sub>2</sub> y metano y la zeolita RHO durante un tiempo determinado para posibilitar que el proceso de adsorción tenga  
5 lugar y, finalmente, la mezcla de gases que no han sido adsorbidos se retira. El gas adsorbido en la zeolita es recuperado por medio de técnicas tales como arrastre con otro gas, aumento de temperatura, evacuación o combinación de los métodos anteriores.

Este proceso de separación también puede llevarse a cabo en  
10 columnas, en cuyo caso se obtienen distintos frentes de CO<sub>2</sub> y metano según sean retenidos más o menos fuertemente por el lecho de zeolita RHO.

Las condiciones de separación dependerán de la composición precisa de la mezcla de gases que contenga metano y CO<sub>2</sub> que se pretenda separar. Así, el límite inferior de presión y temperatura de  
15 separación corresponderá a las condiciones en las que se produce la condensación del CO<sub>2</sub>. De esta manera el proceso de esta invención puede llevarse a cabo entre -100 y 200 °C, preferentemente entre -25 y 150 °C, más preferentemente entre 0 y 100°C y a una presión entre 0,1 y  
20 30 bar, preferentemente entre 0,5 y 25 bar, más preferentemente entre 1 y 10 bar.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia,  
25 otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

30

### **EJEMPLOS**

#### **Ejemplo 1. Preparación del material isoestructural con la zeolita RHO.**



Se mezclan 0.98 g de éter corona 18-6, cuya estructura se muestra en la figura 1, 0.705 g de Cs(OH), 0.45 g de NaOH y 6.04 g de agua destilada. Se agita la mezcla hasta conseguir la completa disolución. A continuación, se añaden 1.32 g de aluminato sódico (54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 32.8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 13.2%  $\text{H}_2\text{O}$ ) y se agita hasta obtener una disolución homogénea. Por último, se añaden 10.5 g de suspensión de sílice (Ludox AS-40) y se agita la mezcla durante 24 horas. La composición del gel es:

**1.8  $\text{Na}_2\text{O}$  : 0.3  $\text{Cs}_2\text{O}$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 10  $\text{SiO}_2$  : 0.5 (18-Crown-6) : 100  $\text{H}_2\text{O}$**

La mezcla obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se introduce en un horno precalentado a 125° C durante 5 días en agitación. El difractograma de rayos X del sólido obtenido indica que se ha obtenido el material. La calcinación a 600°C en aire durante 3 horas permite eliminar las especies orgánicas ocluidas y obtener el material RHO capaz de ser utilizado en procesos de adsorción y separación.

#### **Ejemplo 2. Adsorción de $\text{CO}_2$ a 5000 mbar en el material RHO a 10°C.**

La medida de la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  del material RHO, preparado según el ejemplo 1 a 10°C y 5000 mbar corresponde a 244 mg/g. Asimismo, el valor obtenido después de realizar 20 ciclos de adsorción/desorción es de 235 mg/g, lo que demuestra que el material RHO conserva su capacidad de adsorción.

#### **Ejemplo 3. Adsorción de metano a 5000 mbar en el material RHO a 10°C.**

La medida de la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  del material RHO, preparado según el ejemplo 1 a 10°C y 5000 mbar corresponde a 4 mg/g.

#### **Ejemplo 4. Adsorción de $\text{CO}_2$ a 5000 mbar en el material RHO a 25°C.**

La medida de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del material RHO, preparado según el ejemplo 1 a 25°C y 5000 mbar corresponde a 234 mg/g.

5 **Ejemplo 5. Adsorción de metano a 5000 mbar en el material RHO a 25°C.**

La medida de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del material RHO, preparado según el ejemplo 1 a 25°C y 5000 mbar corresponde a 5 mg/g.

**Ejemplo 6. Adsorción de CO<sub>2</sub> a 5000 mbar en el material RHO a 45°C.**

10 La medida de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del material RHO, preparado según el ejemplo 1 a 45°C y 5000 mbar corresponde a 206 mg/g.

15 **Ejemplo 7. Adsorción de metano a 5000 mbar en el material RHO a 45°C.**

La medida de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del material RHO, preparado según el ejemplo 1 a 45°C y 5000 mbar corresponde a 6 mg/g.

**Ejemplo 8. Adsorción de CO<sub>2</sub> a 5000 mbar en el material RHO a 60°C.**

20 La medida de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del material RHO, preparado según el ejemplo 1 a 60°C y 5000 mbar corresponde a 180 mg/g.

25 **Ejemplo 9. Adsorción de metano a 5000 mbar en el material RHO a 60°C.**

La medida de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del material RHO, preparado según el ejemplo 1 a 60°C y 5000 mbar corresponde a 7 mg/g.

30 **Ejemplo 10. Adsorción de metano a 1000 mbar en el material RHO a 10°C.**

La cinética de adsorción de metano sobre el material RHO, preparado según el ejemplo 1 indica que en 30 minutos se adsorben 0.5 mg de metano.

5 **Ejemplo 11. Adsorción de nitrógeno a 1000 mbar en el material RHO a 10°C.**

La cinética de adsorción de metano sobre el material RHO, preparado según el ejemplo 1 indica que en 30 minutos se adsorben 3 mg de nitrógeno.

10

**Breve descripción de las figuras:**

15 **Figura 1:** se muestra la estructura del aditivo orgánico empleado en el ejemplo 1 para la síntesis de un material isoestructural a la zeolita RHO.

20 **Figura 2:** se muestran los valores de la capacidad de adsorción en el equilibrio de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> del material RHO, preparado según el ejemplo 1, a distintas presiones y distintas temperaturas. Puede observarse que las isobaras de metano son indistinguibles entre ellas debido a la baja capacidad de adsorción de la Zeolita RHO a cualquier temperatura y/o presión comparada con las determinadas para el CO<sub>2</sub>.

25 **Figura 3:** se muestra las cinéticas de adsorción de metano y nitrógeno a 10°C y a 1000 mbar de presión de gas en un material RHO, preparado según el ejemplo 1. Puede observarse que el nitrógeno difunde más rápidamente que el metano en estas condiciones.

### **REIVINDICACIONES**

1. Proceso de separación de separación o purificación de hidrocarburos presentes en una corriente de gas natural y recuperación  
5 utilizando un material zeolítico isoestructural a la zeolita RHO caracterizado porque comprende al menos los siguientes pasos:

(a) poner en contacto la corriente de gas natural con el material zeolítico,

(b) recuperación de los componentes no adsorbidos.

10

2. Proceso de separación o purificación según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre -100 y 200 °C.

15 3. Proceso de separación o purificación según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo a una presión entre 0,1 y 30 bar.

4. Proceso de separación o purificación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el CO<sub>2</sub> se adsorbe  
20 preferentemente y el metano no se adsorbe preferentemente.

5. Proceso de separación o purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el CO<sub>2</sub> se adsorbe preferentemente y el metano y el nitrógeno no se adsorben  
25 preferentemente.

6. Proceso de separación o purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el CO<sub>2</sub> se adsorbe preferentemente y una mezcla de hidrocarburos ligeros de cuatro o menos  
30 carbonos como componente no se adsorbe preferentemente.

7. Proceso de separación o purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el CO<sub>2</sub> se adsorbe preferentemente y una mezcla de nitrógeno e hidrocarburos ligeros de cuatro o menos carbonos como componentes no se adsorbe preferentemente.

8. Proceso de separación o purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla contiene gases ácidos como componentes que se adsorben preferentemente y metano no se adsorbe preferentemente.

9. Proceso de separación o purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla contiene gases ácidos como componentes que se adsorben preferentemente y metano y nitrógeno como componentes que no se adsorben preferentemente.

10. Proceso de separación o purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla contiene gases ácidos como componentes que se adsorben preferentemente y una mezcla de hidrocarburos ligeros de cuatro o menos carbonos como componente que no se adsorbe preferentemente.

11. Proceso de separación o purificación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla contiene gases ácidos como componentes que se adsorben preferentemente y una mezcla de nitrógeno e hidrocarburos ligeros de cuatro o menos carbonos como componente no se adsorbe preferentemente.

12. Proceso de separación o purificación según cualquiera de las reivindicaciones 5, 7, 9 y 11, caracterizado porque el proceso comprende,

además, poner en contacto la mezcla de gases que no se adsorben preferentemente con el material zeolítico.

13. Proceso de separación o purificación según la reivindicación 12,  
5 caracterizado porque el nitrógeno se adsorbe preferentemente.

1/2

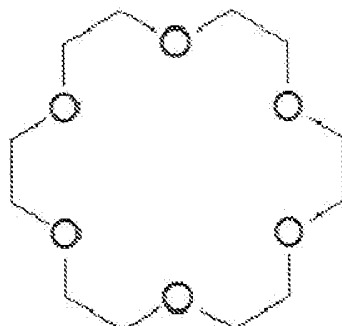


FIG. 1

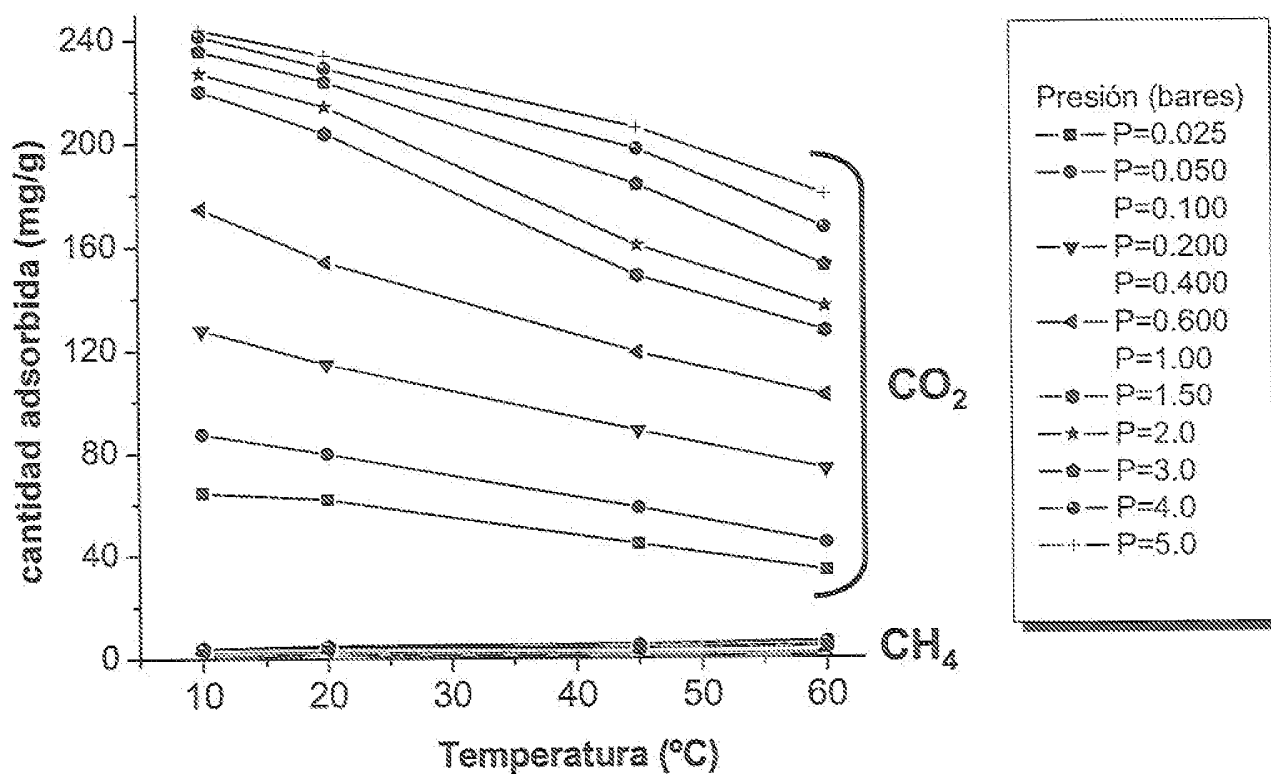


FIG. 2

2/2

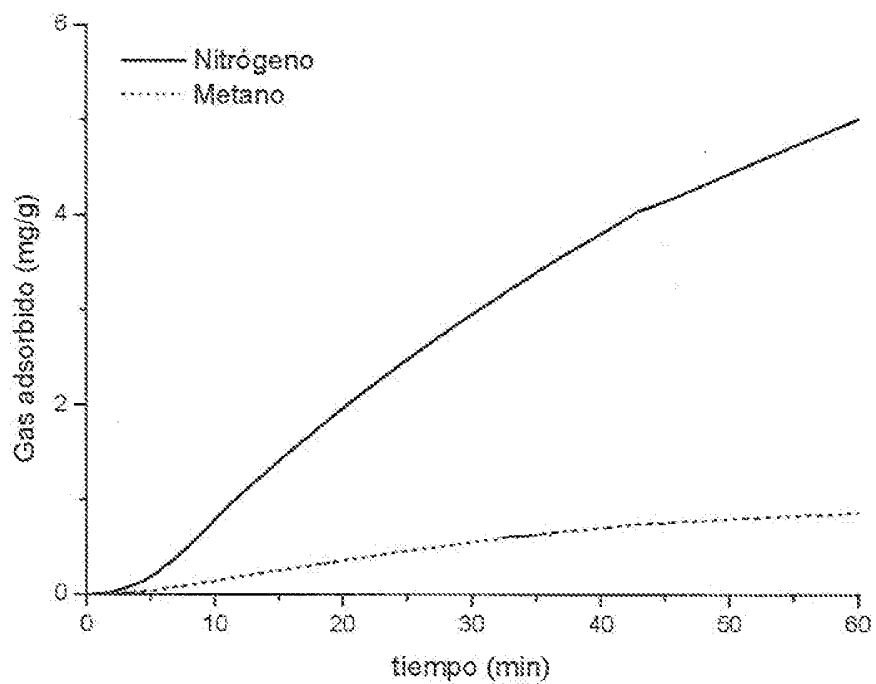


FIG. 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ ES 2010/070236

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10L, B01J, C01B, B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, TXTUS, HCAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008000380 A1 (ENI SPA et al.) 03.01.2008, pág 6, lines 12-20; pág 7, lines 7-12; pág 15, lines 1-5, 13-16; pág 16, lines 11-17; pág 17, lines 20-24	1-13
A	(LI, P) 07.12.2006, "Adsorption separation of N2, O2, CO2 and CH4 gases by beta-zeolite" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS 98 (2007) 94-101; abstract, puntos 1 and 4.	1-13
A	US 3904738 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 09.09.1975, column 1, line 5-60; column 3, line 50-55;	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 June 2010 (07.06.2010)

Date of mailing of the international search report

(11/06/2010)

Name and mailing address of the ISA/  
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.  
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

I. Gonzalez Balseyro

Telephone No. +34 91 349 68 81

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2010/070236

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008000380 A	03.01.2008	ITMI 20061231 CA 2655827 A EP 20070726088 KR 20090037436 A CN 101489648 A JP 2009541040 T US 2009288557 A	27.12.2007 03.01.2008 19.06.2007 15.04.2009 22.07.2009 26.11.2009 26.11.2009 26.11.2009
US 3904738 A	09.09.1975	NL 7408390 A JP 50036398 A CA 1036574 A	24.12.1974 05.04.1975 15.08.1978 15.08.1978

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2010/070236

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C10L 3/10*** (2006.01)

***B01J 20/18*** (2006.01)

***C01B 39/48*** (2006.01)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2010/070236

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

### Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10L, B01J, C01B, B01D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, TXTUS, HCAPLUS

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	WO 2008000380 A1 (ENI SPA et al.) 03.01.2008, pág 6, líneas 12-20; pág 7, líneas 7-12; pág 15, líneas 1-5, 13-16; pág 16, líneas 11-17; pág 17, líneas 20-24	1-13
A	(LI, P) 07.12.2006, "Adsorption separation of N2, O2, CO2 and CH4 gases by beta-zeolite" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS 98 (2007) 94-101; resumen, puntos 1 y 4.	1-13
A	US 3904738 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 09.09.1975, column 1, línea 5-60; column 3, línea 50-55;	1-13

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

07 Junio 2010 (07.06.2010)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

11-JUNIO-2010 (11/06/2010)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

I. Gonzalez Balseyro

N° de teléfono +34 91 349 68 81

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/070236

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO 2008000380 A	03.01.2008	ITMI 20061231 CA 2655827 A EP 20070726088 KR 20090037436 A CN 101489648 A JP 2009541040 T US 2009288557 A	27.12.2007 03.01.2008 19.06.2007 15.04.2009 22.07.2009 26.11.2009 26.11.2009 26.11.2009
US 3904738 A	09.09.1975	NL 7408390 A JP 50036398 A CA 1036574 A	24.12.1974 05.04.1975 15.08.1978 15.08.1978

## INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2010/070236

### CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

***C10L 3/10*** (2006.01)

***B01J 20/18*** (2006.01)

***C01B 39/48*** (2006.01)